UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

ORTHOBENZTOLUIDIDIMIDCHLORID

AUF

NATRIUMMALONSAUEREESTER

UND

NATRACETESSIGESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET

DER

UNIVERSITAET LEIPZIG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWUERDE

VORGELEGT VON

BRUNO WERNER

AUS WURZEN.

LEIPZIG

LEOPOLD & BÄR

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0075

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Wislicenus in den chemischen Instituten der Universitäten Würzburg und Leipzig ausgeführt.

Auch an dieser Stelle gestatte ich mir, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Wislicenus für die mir bei Ausführung dieser Arbeit in reichstem Masse erwiesene Anleitung und Unterstützung meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Herrn Dr. F. Just, Assistent am organischen Laboratorium Leipzig, ist Verfasser vorliegender Abhandlung gleichfalls zum wärmsten Danke verpflichtet, sowohl für die vielseitige Förderung bei seinen Studien, als auch für die gütige Ueberlassung des Stoffes zu dieser Arbeit.

Nachdem der Acetessigester von verschiedenen Chemikern zur Synthese von Körpern verwendet worden war, in deren Molekul nach der heutigen Anschauung eine ringförmige Verkettung der Atome angenommen werden muss, ist kürzlich der demselben so nahe verwandte Malonsäureester zu dem gleichen Zwecke durch die Synthese von Dreivaten des Chinolins von *F. Just*[1]) nutzbar gemacht worden.

Diese Synthese stützt sich bekanntlich darauf, dass Imidchloride und Natriummalonsäureester so auf einander einwirken, dass das Chloratom des Imidchlorids mit dem Natriumatom des Natriummalonsäureesters als Chlornatrium austritt und die beiden Reste sich unter Bildung eines substituirten Malonsäureestes mit einander vereinigen. Erhitzt man alsdann diesen Ester, so spaltet sich Alkohol ab und es resultirt ein Chinolinderivat.

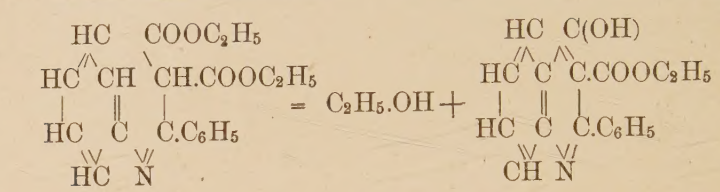
Benzanilidimidchlorid[2]) z. B. wirkt auf Natriummalonsäureester unter Bildung des Anilbenzenylmalonsäureesters ein, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C<{}^{H}_{Na} \\ | \\ COCC_2H_5 \end{array} + C_6H_5.C.Cl=N.C_6H_5 = NaCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH\text{-}C.C_6H_5=N.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Beim Erhitzen des Esters entsteht durch oben erwähnte Condensation das α Phenyl- β Carboxäthyl- γ Oxychinolin.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII 2632.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII 2623 und 2632.



Herr Dr. *F. Just* hatte die Freundlichkeit, mir die Untersuchung der Einwirkung der Orthoverbindung des nächsten Homologen, also des Benztoluididimidchlorids auf Natracetessigester gütigst zu überlassen.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das nach der Methode von *Brückner*[1]) dargestellte Benztoluidid wurde nach der, bei der Darstellung von Benzanilidimidchlorid gegebenen Methode von *Wallach*[2]) in das von *F. Just*[3]) beschriebene Benzoylorthotoluididimidchlorid übergeführt.

Einwirkung des Imidchlorids auf Natriummalonsäureester.

Die Einwirkung des Imidchlorids auf Natriummalonsäureester wurde stets mit frisch dargestellten, vom Phosphoroxychlorid möglichst befreiten und durch Schütteln mit Thierkohle entfärbten Imidchlorid vollzogen.

Lässt man in das ätherische, breiige Gemenge, von 32 gr Malonsäureester entsprechende, Natriummalonsäureester, das aus 42,2 gr Benztoluidid und 41,2 gr fünffach Chlorphosphor entstehende Imidchlorid in ätherischer Lösung einfliessen, so tritt sofort lebhafte Reaction ein, das Gemenge

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 205. 130.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 184. 79.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX.

verflüssigt sich und scheidet unter Sieden Chornatrium ab, indem es sich anfangs gelb, dann orange, darauf roth, wieder orange und endlich wieder gelb färbt. Die Reaction war alsdann nur noch schwach alkalisch; es wurde deshalb noch circa 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, nach welcher Zeit die etwas heller gewordene Flüssigkeit neutral reagirte. Man setzt jetzt zur Lösung des Chlornatriums Wasser zu und hebt die ätherische Schicht ab, welche schliesslich durch Schütteln mit geglühter Potasche getrocknet wird.

Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelbes Oel, aus welchem beim Stehen grosse, augenscheinlich monokline oder trikline Krystalle sich abscheiden. Die von der Mutterlauge durch Abgiessen möglichst befreiten Individuen waren leicht löslich in Alkohol und Aether; durch längeres Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren werden sie unter starkem Geruch nach Acetophenon zersetzt. Aus Aether umkrystallisirt bilden sie grosse harte, stark lichtberechende, schwach bläulich fluorescirende Prismen vom Schmelzpunkt 95°. In besonders schönen Aggregaten erhält man den Körper durch langsames Verdunstenlassen der kalt gesättigten alkoholischen Lösung. Aus der rückständigen Mutterlauge konnte noch etwas Malonsäureester abdestillirt werden.

Säuert man die wässrige Schicht, in welcher sich intermediär gebildete Natriumverbindungen gelöst haben, mit Salzsäure an und schüttelt dieselbe mit Aether aus, so kann noch eine beträchtliche Menge des Esters beim Abdestilliren des Aethers erhalten werden.

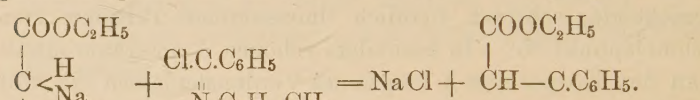
Mit Vortheil verwendet man als Lösungsmittel für das Imidchlorid und als Verdünnungsmittel für den Natriummalonsäureester Petroleumäther, der sehr leicht rein und wasserfrei zu beschaffen ist. Filtrirt man alsdann den entstandenen Niederschlag, welcher aus Chlornatrium und der Natriumverbindung des Esters besteht, ab, so kann man aus dem Filtrat durch Abdestilliren des Petroleumäthers ebenso den Ester erhalten, wie durch Zersetzung der auf dem Filter zurückgebliebenen Natriumverbindung durch verdünnte Säuren.

Die Elementaranalyse der im Vacuum über Schwefelsäure bis auf constantes Gewicht getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

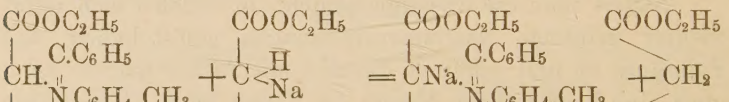
I. 0,2300 gr Subst. gaben 0,1410 gr H_2O u. 0,6020 gr CO_2
II. 0,1683 gr „ „ 0,4412 gr CO_2 (Wasserbest. missgl.)
III. 0,2510 gr „ „ bei 23° und 752 $^{mm}_{B.}$ 9,40 ^{ccm}N.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{21}H_{23}NO_4$		I.	II.	III.
C	71,39	71,38	71,49	—
H	16,51	6,81	—	—
N	3,97	—	—	4,16
O	18,13	—	—	—
	100,00.			

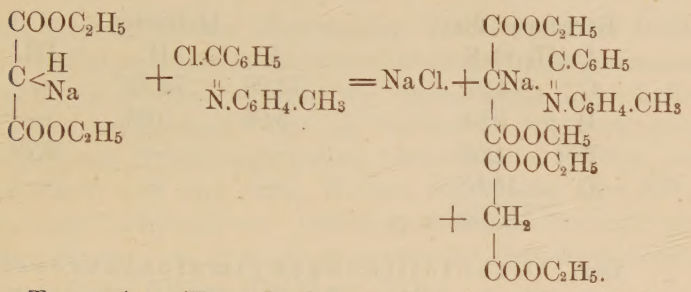
Die Reaction ist also ganz analog der Einwirkung des Benzanilidimidchlorids vor sich gegangen nach den zwei gleichzeitig neben einander verlaufenden Vorgängen:



und



Man sieht sehr leicht aus der Gleichung, dass, wenn man die Einwirkung so formulirt, dass 1 Mol. Imidchlorid auf 2 Mol. Natriummalonsäureester wirken, die Natriumverbindung des Esters entstehen muss; dass dies der Fall, erhellt aus der Thatsache, dass sich umsomehr Natriumverbindung bildet, auf Kosten des freien Esters, je weniger man Imidchlorid einwirken lässt; so bildet sich bei Anwendung nur der Hälfte des Imidchorids fast ausschliesslich die Natriumverbindung nach folgender Gleichung:



Trotz vieler Versuche konnte diese Natriumverbindung behufs Natriumbestimmung nicht rein erhalten werden.

Condensationsproduct des Esters α Phenyl- β Carboxäthyl- γ Oxy-Orthotoluchinolin.

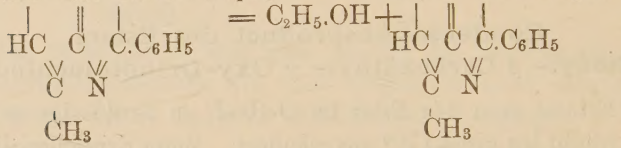
Erhitzt man den Ester im Oelbad, so verflüssigt er sich und bleibt bis circa 170° unverändert. Beim Erreichen dieser Temperatur findet plötzliche Gasentwicklung statt und es destillirt eine Flüssigkeit über, welche sich als Alkohol erweist; man erhitzt noch einige Zeit, bis die Gasentwicklung aufgehört hat und lässt alsdann den Retorteninhalt erkalten Derselbe erstarrt sofort zu einer festen harten Masse, welche beim Uebergiessen mit Aether und Reiben mit einem Glasstab bald krystallinisch wird. Der auf dem Filter gesammelte Kolbeninhalt stellt jetzt ein weisses feinkörniges Pulver dar, das in Aether, Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich ist und aus heissem Alkohol in schönen weissen, blättrigen, hellglänzenden Aggregaten krystallisirt. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt constant 208,5°.

Die Elementaranalyse des im Vacuum über Schwefelsäure und bei 105°—110° im Luftbad ohne Gewichtsverlust getrockneten Körpers gab folgende Werthe:

I. 0,2304 gr Subst. gaben 0,1230 gr H_2O u. 0,6274 gr CO_2
II. 0,2545 gr „ „ 0,1297 gr H_2O u. 0,6909 gr CO_2
III. 0,2105 gr „ „ bei 21° u. 752 $^{mm}_{3}$ 8,95 ^{ccm}N.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{19}H_{17}O_3N$		I.	II.	III.
C	74,27	74,26	74,33	—
H	5,54	5,95	5,66	—
N	4,56	—	—	4,79
O	15,63	—	—	—
	100,00			

Der Orthotolilbenzenylmalonsäureester condensirt sich also in ganz derselben Weise wie der Anilbenzenylmalonsäureester nach der Gleichung:



Platindoppelsalz.

Löst man das Chinolinderivat in starker conc. Salzsäure und setzt alsdann wässrige Platinchloridlösung hinzu, so scheidet sich beim Einengen der Lösung das Platindoppelsalz in schönen goldgelben Blättchen ab. Sie wurden von der Mutterlauge abfiltrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen, da sie, ziemlich unbeständig, sich beim Kochen mit reinem Wasser sofort, bei längerem Stehen mit demselben langsamer zersetzen. 0,3055 gr Subst. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, verloren auch im Luftbad bei 105—110 nicht an Gewicht und lieferten beim Glühen 0,0580 gr Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{19}.H_{17}O_3NCl.)_2PtCl_4$	
Pt = 19,00	18,98.

Bichromat.

Eine wässrige Lösung von Kaliumbichromat giebt mit der alkoholischen Lösung des Chinolinderivats einen gelben,

mikrokrystallinischen Niederschlag, der in derselben Weise wie das Chlorplatinat mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen wurde, da er eben so leicht wie dieses schon durch kaltes Wasser zerlegt wird. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete, feinkörnige Pulver verkohlt beim Erhitzen auf 105—110° und wird durch Kochen mit Wasser oder Alkalien sehr leicht zersetzt. 0,4555 gr Subst. im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0,0843 gr C_2O_3

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{19}H_{17}O_3N)_2H_2Cr_2O_7$		
C_2O_3	18,27	18,50.

Pikrat.

Die alkoholische Lösung des Chinolinderivats giebt mit einer gleichen Pikrinsäurelösung beim Verdunsten ein schwach gelbgefärbtes, in grossen harten Prismen krystallisirendes Pikrat, das sich ebenfalls beim Kochen mit Wasser und Alkalien zersetzt.

Verseifungsproduct des Esters.

α Phenyl- β Carboxyl- γ Oxy-Orthotoluchinolin.

Trägt man in wässrige, kochende Kalilauge von mässiger Concentration den Ester nach und nach ein, so löst er sich bald ohne Rückstand auf. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt alsdann auf Zusatz von Salzsäure ein weisser, äusserst voluminöser Niederschlag aus. Auf das Filter gebracht, stellt er Flocken dar, die unlöslich in Aether und Wasser und schwer löslich in kaltem Alkohol sind. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Säure in schönen, langen Nadeln mit dem constanten Schmelzpunkt 203°. Die Elementaranalyse des im Vacuum über Schwefelsäure und bei

105—110° im Luftbad ohne Gewichtsverlust getrockneten Körpers gab folgende Werthe:

I. 0,1168 gr Subst. gaben 0,0482 gr H_2O u. 0,3150 gr CO_2
II. 0,1541 gr „ „ 0,0667 gr H_2O u. 0,4129 gr CO_2
III. 0,1195 gr „ „ bei 17° u. 752 $\frac{mm}{B}$ 5,6 ^{ccm}N.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{17}H_{13}O_3N$		I.	II.	III.
C	73,12	73,56	73,07	—
H	4,66	4,58	4,80	—
N	5,02	—	—	5,37
O	17,20	—	—	—
	100,00			

Die Verseifung ist also unter Bildung des Kalisalzes des α Phenyl-β Carboxyl-γ Oxy-Orthotoluchinolins vor sich gegangen nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{17}O_3N + KOH = C_2H_5OH + C_{17}H_{12}O_3NK.$$

Der Körper wird als Säure nicht nur von freien Alkalien, sondern auch von ihren Carbonaten zu Salz gelöst. In wässriger Suspension zeigt er eine schwach saure Reaction auf Lakmus und giebt beim Kochen mit Eisenchlorid, wie so viele Orthooxydsäuren, eine intensiv kirschrothe Färbung. In conc. Salzsäure löst er sich beim Kochen, krystallisirt aber beim Erkalten ganz unverändert wieder aus. Diese Thatsache erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass im Pyridinkern des Körpers eigentlich nur acide Bestandtheile angehäuft sind; dem Stickstoffatom gegenüber steht in der Orthostellung eine schwach saure Phenylgruppe, in der Metastellung die verhältnissmässig stark acide Carboxylgruppe und am γ Kohlenstoffatom, also in der Parastellung, die in Verbindung mit aromatischen Radikalen ebenso wirkende Oxygruppe.

Eine ammoniakalische von überschüssigem Ammoniak durch Kochen möglichst befreite Lösung der Carbonsäure gab mit Metallsalzen folgende charakteristische Niederschläge:

Salz.	Niederschlag.
Quecksilberchlorid.	weiss, amorph.
Nickelsulfat.	nach einigem Stehen apfelgrün, flockig.
Cobaltsulfat.	blaugrün, flockig.
Kupfersulfat.	grün, feinpulvrig.
Bleiacetat.	weiss, feinkörnig.
Magnesiumsulfat.	„ „
Zinnchlorür.	„ „
Silbernitrat.	weiss, zersetzt sich am Licht.

Dargestellt und analysirt wurde das neutrale Silber- und Kupfersalz.

Silbersalz.

Die Carbonsäure wurde im Ueberschuss in chemisch reine Natronlauge (aus metallischem Natrium und Wasser bereitet) eingetragen. Aus der, von zurückgebliebener Carbonsäure abfiltrirten klaren Lösung wurde das Silbersalz durch Fällen mit Silbernitrat als weisser, feinkörniger Niederschlag gewonnen. Das Salz wurde gut abgesaugt und bei Lichtabschluss mit kaltem Wasser gewaschen. Alle Versuche, es aus heissem Wasser umzukrystallisiren, misslangen, da es sich mit demselben sehr leicht zersetzt. Es enthält kein Krystallwasser, da eine im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Menge auch im Luftbad bei 105—110° nicht an Gewicht verlor.

0,1258 gr Subst. bei 105—110° getrocknet, gaben 0,0361 gr Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17} H_{12} O_3 N Ag$.	
Ag 27,97	28,69.

Kupfersalz.

Das Kupfersalz wurde auf analoge Weise wie das Silbersalz aus dem Natriumsalz durch Fällen mit Kupfervitriollösung erhalten. Es bildet alsdann einen maigrünen, pulv-

rigen Niederschlag, der äusserst schwer löslich in Wasser ist und aus diesem nicht umkrystallisirt werden kann. Im Vacuum über Schwefelsäure beginnt es bald missfarbig zu werden unter Verlust circa eines Molekuls Krystallwasser (gefunden 3,96%, berechnet für 1 Mol. H_2O 5,09%.) Beim Stehen an der Luft oder beim Kochen mit Wasser nimmt es die frühere grüne Farbe wieder an. 0,1066 gr Subst. im Luftbad bei 105—110° getrocknet gaben beim Glühen 0,0139 gr CuO entsprechend 0,0111 gr Cu.

Berechnet für: $(C_{17}H_{12}O_3N)_2Cu$		Gefunden:
Cu	10,17	10,41.

Spaltung des Esters mit conc. Salzsäure im Rohre bei 120—130°.

α Phenyl- β Oxy-Orthotoluchinolin.

Je 5—10 gr des Esters wurden mit der 10fachen Menge conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr während 2—3 Stunden auf 120—130° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich mit grosser Gewalt ein Gas, wovon ein Theil durch seine blaugrüne charakteristische Flamme als Chloräthyl erkannt wurde. Der vor dem Erhitzen vollständig flüssige klare Röhreninhalt war zu einer Masse feiner verfilzter Nadeln erstarrt. Dieselben wurden auf ein Filter gebracht, abgesaugt und das Rohr mit conc. Salzsäure ausgespült. Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Wasser ein feines Pulver ab, welches beim Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 208,5° zeigte und durch sein Aussehen, seine Löslichkeit und den erwähnten Schmelzpunkt sich als unangegriffener Ester erwies. Die auf dem Filter gesammelten und getrockneten Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 245 bis 248°. Der Körper ist unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser und Salzsäure. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem er ziemlich leicht löslich ist, scheidet er sich in feinen farblosen Nadeln ab, die den constanten

Schmelzpunkt 258° zeigen. Er zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkalien und ist chlorhaltig. Es wurde deshalb zu einer Chlorbestimmung geschritten.

Seiner Schwerlöslichkeit im Wasser wegen wurde dieselbe dermassen durchgeführt, dass man eine gewogene Menge der Substanz mit Kalk in einem an dem einen Ende zugeschmolzenen Rohr im Verbrennungsofen glühte und dann den Rohrinhalt ins Wasser schüttete, dem man zur vollständigen Lösung des Kalkes noch Salpetersäure zusetzte. Von der ausgeschiedenen Kohle wurde abfiltrirt und das Chlor aus der Salpetersäure haltigen Lösung mittelst salpetersauren Silbers als Chlorsilber ausgefällt.

0,1212 gr Subst. im Vacuum bis zu contantem Gewicht getrocknet gaben 0,0656 gr AgCl, entsprechend 0,0163 gr Cl.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{16}H_{14}ONCl$		
Cl	13,10	13,45.

Man hat demnach den Körper als das salzs. Salz des α Phenyl- γ Oxy-Orthotoluchinolins anzusprechen. Bei der Spaltung hat sich also neben Chloräthyl auch Kohlensäure gebildet, die speciell den beim Oeffnen des Rohres bemerkten starken Druck bewirkte; die Umsetzung hat sich demnach nach folgender Gleichung vollzogen:

$$C_{19}H_{17}O_3N + 2HCl = C_{16}H_{14}ONCl + C_2H_5Cl + CO_2.$$

Um die Base aus dem Salze frei zu machen, wurde es mit kohlensaurem Natron gekocht und die erkaltete Flüssigkeit vom zurückgebliebenen freien Oxychinolin abfiltrirt. Dasselbe stellt ein weisses feinkörniges Krystallpulver dar, das schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol ist und aus letzterem Lösungsmittel in glänzenden blättrigen Krystallen vom constanten Schmelzpunkt 226° erhalten werden konnte. In kohlensauren Alkalien unlöslich, löst es sich mit Leichtigkeit in Aetzalkalien, woraus es durch Kohlensäure wieder gefällt wird. Die wässrige Suspension giebt mit Eisenchlorid beim Kochen dieselbe kirschrothe Färbung wie die Carbonsäure.

Die Elementaranalyse der im Vacuum über Schwefelsäure und bei 105°—110° im Luftbad ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

I. 0,1310 gr Subst. gaben 0,0682 gr H_2O u. 0,3905 gr CO_2
II. 0,1520 gr „ „ 0,0789 gr H_2O u. 0,4524 gr CO_2
III. 0,1486 gr „ „ bei 15° u. 734 $^{mm}_{B.}$ 7,8 ^{ccm}N.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{16}H_{13}ON$		I.	II.	III.
C	81,70	81,29	81,17	—
H	5,53	5,78	5,76	—
N	5,95	—	—	5,93
O	6,82	—	—	—
	100,00			

Die Spaltung des Esters zum Oxychinolin resp. zu seinem salzs. Salz kann schon durch längeres Kochen desselben mit conc. Salzsäure erreicht werden. Der Ester löst sich darin vollständig auf. Kocht man die klare Lösung, so scheidet sich, sobald dieselbe ziemlich concentrirt geworden ist, plötzlich das salzs. Oxychinolin als unlösliches Pulver ab. Man kann es alsdann abfiltriren und durch kohlensaures Natron in die freie Base überführen. Aus der Salzsäure fällt auf Zusatz von Wasser ein weisser feinkörniger Niederschlag, der umkrystallisirt den Schmelzpunkt 208,5° zeigt und sich dadurch als unangegriffener Ester erweist.

Um zu constatiren, ob das durch Salzsäurespaltung aus dem Ester erhaltene Oxychinolin mit dem aus der Carbonsäure durch CO_2-Abspaltung erhaltenen identisch ist, wurden 5 gr Carbonsäure für sich in einem Kölbchen im Oelbad erhitzt. Beim Schmelzpunkt der Substanz tritt plötzlich heftige Gasentwickelung ein, die bis circa 20° über diesen Punkt anhält. Der Kolbeninhalt ist alsdann nur schwach gefärbt und stellt beim Erkalten ein weisses Pulver dar, das nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 226° zeigte. Durch seine Löslichkeitsverhältnisse, Aussehen, Schmelzpunkt und durch sein salzs. Salz wurde der Körper identisch mit dem aus dem Ester erhaltenen Oxychinolin befunden.

Destillation des Oxychinolins mit Zinkstaub.

α Phenyl-Orthotochinolin.

5 gr Oxychinolin wurden mit der 20fachen Menge Zinkstaub innig gemengt und in ein auf der einen Seite zugeschmolzenes Verbrennungsrohr gegeben. Dem Gemenge wurde noch eine Schicht reiner Zinkstaub vorgelegt und circa 1/4 der freien Röhre aus dem Ofen herausragen gelassen. Bei langsamem Erhitzen destillirt mit ansteigender Temperatur ein dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches sich im kalten Theil des Rohres absetzt. Dasselbe wurde in Aether gelöst und filtrirt. Der beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende ölige Körper konnte auch im Vacuum über Schwefelsäure nicht zum Erstarren gebracht werden, war löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser und destillirte unzersetzt oberhalb 300°. Um ihn als das zu erwartende α Phenyl-Orthotoluchinolin zu identificiren, wurde er, da er in zu geringer Menge zur Verfügung stand und der Vorrath an Oxychinolin erschöpft war, in das Platindoppelsalz übergeführt.

Platindoppelsalz.

Das Oel wurde in conc. Salzsäure gelöst und alsdann eine wässrige Platinchloridlösung hinzugegeben. Der ausfallende dunkel gelb braune feinpulvrige Niederschlag wurde schnell abgesaugt und dann mit salzsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen. Es zersetzt sich sehr leicht beim Kochen mit Wasser und Alkalien und kann deshalb auch nicht umkrystallisirt werden.

0,1817 gr Subst. im Luftbad bei 105—110° bis zu constantem Gewicht getrocknet gaben beim Glühen 0,0409gr Pt

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{16}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$		
Pt	22,90	22,50.

Da das Platindoppelsalz Krystallwasser besass, wurde zu einer Bestimmung desselben geschritten.

0,5465 gr Subst. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, verloren im Luftbad bei 105—110° 0,0305 gr an Gewicht.

Berechnet für:	Gefunden:
$3H_2O$	
5,99	5,60.

Die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes ist also $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$.; es ist deshalb auch das zur Darstellung des Platindoppelsalzes angewandte ölige Reactionsproduct als das bisher noch unbekannte α Phenyl-Orthotoluchinolin anzusprechen.

Da diese Destillation nur zu geringen Ausbeuten führte, wurde darnach getrachtet, auf anderem Wege zu demselben Körper zu gelangen. Beim eintägigen Erhitzen des Oxychinolins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 200° wurde ein Körper erhalten, der, nachdem er mit kohlensaurem Alkali behandelt worden war, aus Alkohol in langen, weissen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 231 krystallisirte. Seine Analyse gab unter sich gut stimmende Werthe, die jedoch weder auf die Formel eines hydrürten Oxychinolins, noch auf die der sauerstofffreien Basis, noch überhaupt auf die irgend eines sich ohne Zwang berechnenden Körpers stimmen. Er ist stickstoffhaltig, löslich in Aetzalkalien, unlöslich in kohlensauren Alkalien.

Einwirkung des Imidchlorids auf Natracetessigester.

Nach mündlicher Mittheilung des Herrn Dr. *F. Just* wirken die Imidchloride in gleicher Weise wie auf Natriummalonsäureester auch auf den Natracetessigester ein. Es wurde mir deshalb der Auftrag, das Imidchlorid auch auf den Natracetessigester zur Einwirkung zu bringen.

Bei der Einwirkung auf den Natracetessigester wurde das Imidchlorid in derselben Weise, wie bei derjenigen des Malonsäureesters angewandt. In das breiige, durch Eintragen von 6,9 gr Natrium in 39 gr durch Petroleumäther verdünnten Acetessigester entstehende Gemenge von Natracetessigester wurde das aus 59,1 gr Benztoluidin und 58,3 gr fünffach Chlorphosphor entstehende Imidchlorid in gleicher Lösung einfliessen gelassen. Die Reaction vollzieht sich in derselben Weise, wie beim Malonsäureester unter Verflüssigung des Kolbeninhalts, Ausscheiden von Chlornatrium und vorübergehender intensiver Gelbfärbung des Gemenges. Das heller gewordene Reactionsproduct zeigt auch hier nach Kurzem eine fast neutrale Reaction. Wendet man in der oben beschriebenen Weise nur die Hälfte der berechneten Menge Imidchlorid an, so entsteht hauptsächlich die Natriumverbindung des substituirten Esters, die, beim Abfiltriren des ausgeschiedenen Theils des Kolbeninhalts mit Chlornatrium zusammen gemengt, auf dem Filter zurück-

bleibt. Durch Zersetzung mit verdünnten Säuren und Ausschütteln mit Aether kann man auch hier eine nicht unbeträchtliche Menge des substituirten Esters erhalten. Aus dem Filtrat wurde der Petroleumäther auf dem Wasserbad abdestillirt und das zurückbleibende gelblich gefärbte Oel, welches noch unangegriffnen resp. wieder zurückgebildeten Acetessigester enthält, im Vacuum über Schwefelsäure zum krystallisiren gebracht. Auch nach wochenlangem Stehen war das Oel noch nicht erstarrt, alle Versuche es von dem beigemengten Acetessigester durch Abdestilliren desselben zu trennen, scheiterten sowohl an der ziemlich leicht erfolgenden weiter unten beschriebenen Condensation zu einem Chinolinderivat als auch an der leichten Zersetzbarkeit desselben.

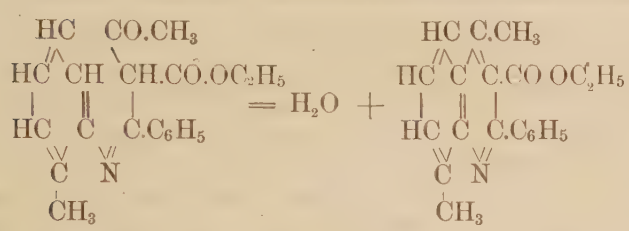
Beim Zusammenbringen mit Wasser, sogar schon beim Stehen an der feuchten Luft spaltet es sich unter Entwickelung eines starken Geruchs nach Acetophenon und Rückbildung von Orthotoluidin. Es wird daher wohl eine ähnliche Zersetzung wie bei dem Orthotolilbenzenylmalonsäureester vor sich gehen.

Das ganze Verhalten des Körpers, insbesondere seine weiter unten beschriebene Condensation lassen ihn ohne Zweifel als den Orthotolilbenzenylacetessigester erscheinen. Die Einwirkung ist also ganz analog der Entstehung des Anilbenzenylmalonsäureesters vor sich gegangen, unter Bildung intermediärer Natriumverbindungen und Regeneration eines Theils des angewandten Acetessigester.

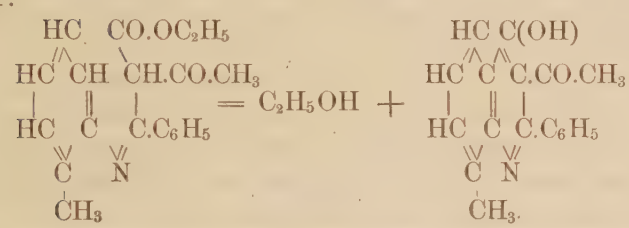
Condensationsproduct des Esters.

α Phenyl- β Acetyl- γ Oxy-Orthotoluchinolin.

Die Condensation des Tolilbenzenylacetessigester kann nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen, indem das eine Mal ein Molekul Wasser, das andere Mal ein Molekul Alkohol austritt nach den Gleichungen:



und:



Bei Betrachtung der Formeln ersieht man leicht, dass sich im ersten Falle das „α Phenyl- β Carboxäthyl- γ Methyl-Orthotoluchinolin", im zweiten aus dem Körper analog der Condensation des Anilbenzenylmalonsäureesters sich das „α Phenyl- β Acetyl- γ Oxy-Orthotoluchinolin" d. h. ein ketonartiger Körper bilden würde.

Erhitzt man den öligen mit Acetessigester vermengten Körper, den man aus der petroleumätherischen Lösung durch Abdestilliren des Letzteren erhalten, im Oelbad, so wird der Kolbeninhalt dünnflüssig, bis bei circa 120° (im Vacuum) der Acetessigester überdestillirt. Die Flüssigkeit bleibt alsdann bis circa 150° unverändert, bei welcher Temperatur plötzlich unter Dunkelfärbung und lebhaftem Sieden eine heftige Reaction stattfindet. Es destillirt eine Flüssigkeit über, die sich als Alkohol erweist. Der Kolbeninhalt erstarrt vollständig beim Herausnehmen des Kolbens aus dem Oelbad.

Das fest gewordene, schwarze, glasige Reactionsproduct wurde zerkleinert, mit Aether gut verrieben und durch zwei bis dreimalige Extraction mit diesem Lösungsmittel von den harzigen Beimengungen befreit. Das jetzt erhaltene Product stellt eine feinpulvrige braungefärbte Masse dar, die in war-

men Alkohol gelöst, beim Erkalten in schönen ziemlich grossen, noch etwas gelbroth gefärbten, langen Prismen auskrystallisirt. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle konnte der Körper nicht farblos erhalten werden. Auf dem Umstand, dass sein Chromat sich sehr leicht beim Kochen mit Wasser und Alkalien zersetzt, wurde eine Reinigungsmethode gegründet, da angenommen wurde, dass die dabei auftretende freie Chromsäure die harzigen färbenden Verunreinigungen oxydire. Diese Annahme erwies sich durch den Versuch als richtig. Der einmal aus Alkohol umkrystallisirte Körper wurde in gleichem Lösungsmittel gelöst und eine verdünnte Kaliumbichromatlösung hinzugegeben. Beim Zusatz derselben scheidet sich sofort ein gelber krystallinischer Körper aus.

Ohne letzteren weiter abzufiltriren, wurde er in seiner wässrigen Suspension eine Zeit lang gekocht und dieselbe schnell durch ein Faltenfilter von den ungelöst zurückbleibenden oxydirten Substanzen in einen Erlemeyer'schen Kolben abfiltrirt. Nach dem Erkalten schied sich an den Wänden des Kolbens der Körper in langen fast farblosen zu Flocken vereinigten Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt in schönen, starken, zu Aggregaten vereinigten Prismen erhalten wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 197. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether und Aetzalkalien, woraus er durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird, schwer löslich in Wasser, unlöslich in kohlensauren Alkalien. Die ätherischen und noch mehr die alkoholischen Lösungen dunkeln an der Luft. Besonders schön kann man ihn durch vorsichtige Sublimation in langen, farblosen Nadeln erhalten.

Anstatt das Chromat in seiner wässrigen Suspension durch Kochen zu zerlegen, zersetzt man es mit Vortheil in derselben durch Zusatz von Natronlauge und verfährt dann in oben beschriebener Weise.

Die Elementaranalyse des im Vacuum über Schwefelsäure und bei 105—110° im Luftbad ohne Gewichtsverlust getrockneten Körpers gab folgende Werthe:

I. 0,1424 gr Subst. gaben 0,0701 gr H_2O u. 0,4032 gr CO_2
II. 0,1344 gr „ „ 0,0660 gr H_2O u. 0,3796 gr CO_2
III. 0,2303 gr „ „ bei 8° u. 741 $^{mm}_{B.}$ 10,4 ^{ccm}N.

	Berechnet für:		Gefunden:		
	$C_{20}H_{19}O_2N$ (Wasser-Austritt)	$C_{18}H_{15}O_2N$ (Alkohol-Austritt)	I.	II.	III.
C	78,96	77,98	77,22	77,29	—
H	6,23	5,42	5,46	5,45	—
N	4,59	5,05	—	—	5,34
O	10,49	11,55	—	—	—
	100,00	100,00.			

Vergleicht man die für die beiden Möglichkeiten aufgestellten Formeln mit den gefundenen Werthen, so wird man leicht einsehen, dass Letztere den für den Alkoholaustritt berechneten Zahlen am nächsten kommen. Die Condensation ist also unter Bildung des α Phenyl, β Acetyl, γ Oxy-Orthotoluchinolin vor sich gegangen.

Bichromat.

Zur Lösung der ketonartigen Basis in wenig conc. Salzsäure setzt man verdünnte Kaliumbichromatlösung. Das Chromat scheidet sich sofort als gelb gefärbtes Pulver ab, welches auf einem Filter gut abgesaugt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht wurde. Es zersetzt sich sehr leicht beim Kochen mit Wasser und Alkalien.

0,1222 gr Subst. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet verloren auch im Luftbad bei 105—110° nicht an Gewicht und hinterliessen beim Glühen 0,0238 gr Cr_2O_3.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{18}H_{16}O_2N)_2H_2Cr_2O_7$		
Cr_2O_3	19,64	19,47.

Um den durch Condensation erhaltenen Körper noch durch eine weitere Reaction als Keton nachzuweisen, wurde zu dem von *E. Fischer*[1]) vorgeschlagenen Reagens auf Keton gegriffen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII 552.

Condensationsproduct der Basis mit Phenylhydrazin.

2 gr des Ketons wurden in Alkohol gelöst und so viel Wasser zugesetzt, bis der Körper eben begann sich auszuscheiden, die Lösung jedoch noch ziemlich klar blieb. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde das, aus salzs. Phenylhydrazin und essigsaurem Natron in wässriger Lösung bestehende Fischer'sche Reagenz in der Kälte zugegeben. Die alkoholische Lösung blieb bei dieser Temperatur auch beim Stehen völlig unverändert, es wurde deshalb zur Beschleunigung der Umsetzung auf dem Wasserbad eine kurze Zeit erhitzt. Am Boden hatte sich alsdann ein öliger Körper abgeschieden, der vorsichtig herausgenommen, bald erstarrte. Lässt man den noch flüssigen Kolbeninhalt erkalten, so wird er unter Abscheidung feiner, weisser Nädelchen fest Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Aus ersterem Lösungsmittel krystallisiren sie in gleicher oben beschriebener Weise mit dem constanten Schmelzpunkt 140°. Der ölige, vorher herausgenommene, erstarrte Körper wurde ebenfalls aus Alkohol umkrystallisirt und durch sein Verhalten und seinen Schmelzpunkt als mit den Nadeln identisch befunden.

Die Condensation kann nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen sein, entweder ist einfach in der Ketongruppe das Sauerstoffatom mit den zwei Wasserstoffatomen der Amidogruppe des Phenylhydrazins ausgetreten oder es hat sich die Wasserabspaltung noch einmal, neben der vorhergehenden in der Weise wiederholt, dass die Oxygruppe des Chinolinderivat mit dem Wasserstoffatom der Imidgruppe des Phenylhydrazins unter Wasserbildung und Entstehung eines pyrrazolartigen Körpers ausgetreten ist.

Die Elementaranalyse des im Vacuum und bei 105 bis 110° im Luftbade ohne Gewichtsverlust getrockneten Körpers gab folgende Werthe:

I. 0,1359 gr Subst. gaben 0,0613 gr H_2O u. 0,4043 gr CO_2
II. 0,1205 gr „ „ 0,0568 gr H_2O u. 0,3600 gr CO_2
III. 0,1667 gr „ „ bei 14° u. 756 $^{mm}_{B.}$ 18,0^{ccm}N.

	Berechnet für:		Gefunden:		
	$C_{24}H_{19}N_3$	$C_{24}H_{21}ON_3$	I.	II.	III.
C	82,52	78,48	81,15	81,47	—
H	5,45	5,72	5,01	5,23	—
N	12,03	11,44	—	—	12,55
O	—	4,36	—	—	—
	100,00	100,00.			

Bei Vergleichung der gefundenen Werthe mit den beiden möglichen Formeln, wird man sich wohl leicht für erstere entscheiden, wenn gleich der Kohlenstoffgehalt noch ein ganzes Prozent und darüber differirt. Mangel an Material und die scheinbare Schwierigkeit, dasselbe trotz seines tadellosen Aussehens rein zu bekommen, verhinderten zu besser stimmenden Analysen zu gelangen. Möglicherweise ist das, der zweiten Formel entsprechende, doch vielleicht zuerst gebildete Product dem Körper so innig beigemengt, dass es aus demselben durch Umkrystallisiren nur schwierig entfernt werden kann.

Zur sichereren Charakterisirung des Körpers wurde deshalb noch das Platindoppelsalz dargestellt.

Platindoppelsalz.

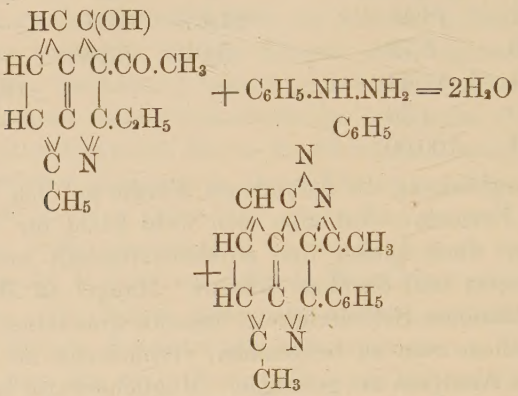
Auf Zusatz von wässriger Platinchloridlösung zu der Lösung des Phenylhydrazids in conc. Salzsäure scheidet sich das Chlorplatinat in goldgelben feinen Blättchen ab, die gut abgesaugt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen behufs Analyse in das Vacuum über Schwefelsäure gesetzt wurden.

0,1331 gr Subst. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet verloren im Luftbad bei 105—110° 0,0102 gr an Gewicht und gaben beim Glühen 0,0211 gr Pt.

	Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{24}H_{19}N_3HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$		
Pt	16,21	15,85
$5H_2O$	7,52	7,66.

Aus diesen letzten vollständig übereinstimmenden Resultaten lässt sich mit Gewissheit behaupten, dass die Conden-

sation unter Abspaltung zweier Molekule Wasser nach der Gleichung:



vor sich gegangen ist unter Entstehungsnahme eines Pyrrazolartigen Körpers.

Diese und die vorhergehenden Thatsachen liefern den Beweis, dass das durch Condensation aus Orthotolilbenzenylacetessigester entstehende Product als ein Keton und zwar als das α Phenyl- β Acetyl- γ Oxy-Orthotoluchinolin aufzufassen ist.

Durch die vorliegende Abhandlung ist zu der bis jetzt bekannten Anzahl von Derivaten des Ortholuchinolins eine neue Reihe hinzugekommen, deren einzelne Glieder der Uebersicht wegen aufgeführt werden mögen:

I. α Phenyl-Orthotoluchinolin.
II. α Phenyl- γ Oxyorthotoluchinolin.
III. α Phenyl- β carboxyl- γ Oxyorthotoluchinolin.
IV. α Phenyl- β carboxäthyl- γ Oxyorthotoluchinolin.
V. α Phenyl- β Acetyl- γ Oxy-Orthoteluchinolin.

Vita.

Ich, Bruno Karl Werner, wurde geboren den 13. Juli 1863 zu Wurzen in Sachsen und besuchte das mit der dortigen Bürgerschule verbunden gewesene Progymnasium von Ostern 1869 bis Michaeli 1873, zu welcher Zeit dieses in eine Realschule I. O. verwandelt wurde. Ostern 1882 absolvirte ich diese Anstalt und bezog das Polytechnikum zu Dresden, wo ich mich dem Studium der Chemie und Naturwissenschaften, in Verbindung mit technischen Disciplinen widmete. Ich hörte daselbst die Vorlesungen der Herren Professoren: Fischer, Dr. Fuhrmann, Dr. Geinitz, Dr. Hartig, Dr. Hempel, Dr. Roth, Dr. Schmitt, Dr. Toepler und arbeitete in dem Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Hempel. Wintersemester 1883 ging ich auf die Universität Würzburg, wo ich die Vorlesungen der Herren Professoren Dr. Kohlrausch und Dr. Wislicenus und der Herren Docenten: Dr. Bischoff und Dr. Hermann hörte. Ich arbeitete daselbst in den Laboratorien der Herren Prof. Dr. Kohlrausch und Prof. Dr. Wislicenus. Wintersemester 1885 folgte ich Herrn Prof. Dr. Wislicenus, als derselbe einem Rufe an die Universität Leipzig Folge leistete, ebendahin, um in seinem Laboratorium meine Promotionsarbeit zu vollenden.